



TITLE:

## 15. 分子の動力学とカオス(基研短期研究会報告「非可積分系の量子力学」,研究会報告)

AUTHOR(S):

加藤, 重樹

---

CITATION:

加藤, 重樹. 15. 分子の動力学とカオス(基研短期研究会報告「非可積分系の量子力学」,研究会報告). 物性研究 1988, 49(5): 483-484

ISSUE DATE:

1988-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92933>

RIGHT:

Hilbert Space $H = H_{PP} \oplus H_{SP} \oplus H_{AC}$	$H_{PP} \subset \ell^2(L^2)$	$H_{SC} \oplus H_{AC} \not\subset \ell^2(L^2)$	
Spectrum	Pure Point	Singular Continuous (Cantor Set)	Absolute Continuous (Cantor Set?)
Type of Hilbert space (Eigenfunctions)	Exponential, power	power	(power?)
Type of Diffusion	Absence of Diffusion	Slow Diffusion Long Time Tail	Strong Diffusion
Imaginary Part of the Green Function <sup>2)</sup>	$\lim_{\gamma \rightarrow 0+} \text{Im } G_{nn}(E + i\gamma) = 0, \text{ A.E.E}$		$\lim_{\gamma \rightarrow 0+} \text{Im } G_{nn}(E + i\gamma) = -\pi \frac{d I_n(E)}{d E} < 0$
1-Dimension Lyapunov Exponent <sup>6)</sup>	$\gamma > 0$		$\gamma = 0$

## 15. 分子の動力学とカオス

東大・教養 加藤重樹

化学反応の速度論は遷移状態理論を基礎として発達してきた。化学反応は一般に反応物から生成物への分子の構造変化をあらわす曲線座標（反応座標）とその曲線に沿って定義され局所的にそれに直交する振動、回転座標を用いて記述することができるが、遷移状態理論とは遷移状態点と呼ばれる反応座標上の特定の点（近似的にはポテンシャルエネルギー面の鞍点がとられることが多い）において可能な量子状態が等しく実現されることを仮定することにより反応速度を求める理論である。この遷移状態理論は従来2分子反応に適用されてきたが、1つの分子が分解したり他の分子に異性化する単分子反応では遷移状態の仮定と共にエネルギー乱雑化の仮定、すなわち反応分子の中であらゆる可能な量子状態が反応の起こる時間のスケールよりも短い時間内で実現されてしまうという仮定が導入され従来の実験事実の説明に成功を収めてきた。このように反応速度論は本来動的過程である化学反応の動力学に統計的仮定を導入することにより簡単な描像を与えてきたが、近年、レーザーや分子線など新しい実験手段が化学反応の研究に用いられ上述の反応についての統計的仮定の妥当性が議論の対象になってきた。

現在、注目されている問題の一つは分子の高振動励起状態の研究である。分子の振動運動は他の力学系と同様低エネルギーの領域では準周期運動、高エネルギーの領域ではカオスの運動を程する。このカオスの運動の存在が上のエネルギー乱雑化の仮定に対応すると与えられる。従って、準周期-カオス遷移の臨界エネルギーより高いエネルギーではエネルギー乱雑化の仮定が成り立つと考えられるが、現実の分子についての古典力学計算によると事情はそれほど単純なものではなく、例えば二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) では解離エネルギーよりも高い領域で準周期、カオスの2つの運動様式が共存していることが示されている。カオス領域においても分子のある領域から他の領域へのエネルギーの移動に要する時間は有限でありこの時間が反応の時間スケールと同程度または遅い場合は上述の反応の統計理論は不適当となる。分子内のエネルギー移動、緩和については実験、理論の両面から多くの研究がおこなわれているが一般性をもった結論は得られていない。分子の高振動励起状態の理論で最も困難なのはその量子力学的記述である。実験ではアセチレン等では高振動励起状態でのエネルギー準位は Wigner 分布を示し、カオスの運動に対応することが知られているがこの分子の高エネルギーの振動状態を量子力学により計算する手段は今のところ存在せず、今後の展望も明るくない。この意味でも分子の動力学についての半古典論の開発が要求されている。

化学反応動力学の統計性に関連するもう一つの興味ある問題は反応生成物の振動や回転状態のエネルギー分布にみられる。反応によって生成した分子の量子状態の分布は一般に統計的仮定から予測されるものと異なっているが、ある自由度にあるエネルギーの平均値を制約条件とした下でのエントロピー最大の分布を考えることで実験結果をよく説明することができることが知られている。これは分子の力学における統計性の表われであると考えられるがその物理的理由は明確でない。

以上のように分子の動力学は少数多体系の一つの顕著な例であり、化学の中心課題の一つであるだけでなく、力学と統計力学を結ぶ量子力学系として物理学にも興味ある題材を与えてくれる。

## 16. 粗視化された古典系と伏見関数

早大・理工 高橋 公也

伏見関数は Wigner 関数を粗視化したもので粗視化の効果により古典力学とよく対応する。